

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 795 339**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **99 08083**

⑤1 Int Cl⁷ : B 01 J 23/755, C 01 B 3/32, 3/54, H 01 M 8/04, B 01 J 23/80, 23/72, 23/46, 23/42, 23/44 // (B 01 J 23/755, 103:12, 101:32, 101:42) (B 01 J 23/80, 103:12, 103:62, 101:32) (B 01 J 23/42, 103:26, 101:50)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.06.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.12.00 Bulletin 00/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES
SA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LISSE JEAN PIERRE, MICHALAK
FRANCK, MARQUEZ ALVAREZ CARLOS, GRAZANI
KLOUZ VERONIQUE et MIRODATOS CLAUDE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

⑤4 CATALYSEUR ET PROCEDE DE REFORMAGE DE L'ETHANOL AINSI QUE SYSTEME DE PILE A COMBUSTIBLE LES UTILISANT.

⑤7 L'invention concerne un catalyseur et un procédé de reformage de l'éthanol ainsi qu'un système de pile à combustible les utilisant.

Selon l'invention le catalyseur de reformage et de l'éthanol est constitué de nickel ou d'un mélange de nickel + cuivre, supporté sur de l'alumine ou de la silice, la teneur en nickel + cuivre étant inférieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids du catalyseur.

L'invention trouve application, en particulier dans un système de pile à combustible.

FR 2 795 339 - A1



L'invention se rapporte à un catalyseur et à un procédé de reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau. Elle concerne également une unité de production d'hydrogène, une pile à combustible alimentée par cette
5 unité de production d'hydrogène ainsi qu'un système à pile à combustible embarquable pour application dans des véhicules.

Le développement des véhicules électriques dits à
10 "zéro ou presque zéro émission" constitue un objectif prioritaire pour limiter la pollution urbaine.

Cependant le stockage de l'électricité sous forme de batteries présente des difficultés techniques non résolues.

15 C'est pourquoi le stockage chimique de l'énergie est aujourd'hui privilégié.

La technologie des piles à combustible répond à cet objectif et implique le stockage d'un carburant liquide exempt de soufre et de métaux lourds, qui doit être
20 aisément transformable en hydrogène sans émission polluante.

Les alcools présentent ces qualités de bons générateurs d'hydrogène car, décomposés en présence de vapeur d'eau (réaction de vaporeformage), ils sont
25 susceptibles de générer des mélanges riches en hydrogène et peu polluants, le monoxyde de carbone étant transformé en dioxyde de carbone.

Le méthanol est déjà utilisé comme source d'hydrogène dans des unités industrielles. Cependant, il
30 présente l'inconvénient d'une assez grande toxicité et sa production est par ailleurs essentiellement liée aux ressources en combustible fossile (charbon, gaz naturel).

L'éthanol présente l'avantage d'une moindre toxicité et peut être produit par la biomasse,
35 constituant ainsi une énergie renouvelable créée sans émission polluante majeure.

FR 2 454 427 décrit un procédé catalytique pour la fabrication d'un mélange gazeux se composant de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et H_2O , à partir d'éthanol.

Cependant, par ce procédé, la quantité d'hydrogène produite reste faible et le produit majoritaire obtenu par ce procédé est le méthane.

L'invention vise à pallier les inconvénients des procédés de l'art antérieur et à améliorer le rendement en hydrogène lors d'une réaction de vaporeformage de l'éthanol, cet hydrogène étant alors utilisable comme source d'énergie pour une pile à combustible utilisable, en particulier, dans un système à pile à combustible embarquable dans des véhicules.

A cet effet, l'invention propose un catalyseur de reformage de l'éthanol ($EtOH$) par la vapeur d'eau (H_2O) caractérisé en ce qu'il est constitué de nickel (Ni) ou d'un mélange de nickel + cuivre ($Ni + Cu$), supporté sur de l'alumine α (αAl_2O_3) ou de la silice (SiO_2), la teneur en Ni ou ($Ni + Cu$) étant inférieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids du catalyseur, le restant étant αAl_2O_3 ou SiO_2 .

Plus précisément ce catalyseur est constitué de 2 à 20 % en poids de Ni et de 0 à 33 % en poids de Cu par rapport au poids total du catalyseur.

De préférence le catalyseur est constitué de 1,6 % en poids de Cu et de 16,7 % en poids de Ni par rapport au poids total du catalyseur.

Encore plus préférentiellement ce catalyseur est réduit sous hydrogène (H_2) avant utilisation.

L'invention propose également un procédé de production d'hydrogène caractérisé en ce qu'il consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau réalisé avec le catalyseur de l'invention, à une température comprise entre 300 et 800°C.

Selon une caractéristique du procédé de l'invention le rapport molaire $H_2O/EtOH$ est compris entre 0,8 et 10 inclus.

De préférence le rapport molaire $H_2O/EtOH$ est de 1,55 dans le procédé de l'invention

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé on introduit de l'oxygène (O_2) à un rapport molaire $O_2/EtOH$ compris entre 0 et 1,8.

De préférence le rapport $O_2/EtOH$ est de 0,68.

Une source de O_2 préférée est l'air.

La température de réaction préférée du procédé de reformage de l'invention est de 700°C.

L'invention propose aussi une unité de production d'hydrogène caractérisée en ce qu'elle fonctionne selon le procédé de reformage de l'éthanol de l'invention.

L'invention propose encore une pile à combustible caractérisée en ce qu'elle est alimentée par l'unité de production d'hydrogène de l'invention.

L'invention propose de plus un système de pile à combustible embarquable pour application dans des véhicules caractérisé en ce qu'il comprend une unité de production d'hydrogène de l'invention ou une pile à combustible selon l'invention.

Selon une première caractéristique, le système de pile à combustible embarquable comprend de plus une unité de réduction du taux de CO contenu dans le gaz issu de l'unité de production d'hydrogène, l'unité de réduction du taux de CO étant située entre l'unité de production d'hydrogène et la pile à combustible.

Selon un mode de réalisation préféré, l'unité de réduction du taux de CO fonctionne selon un procédé comprenant une première étape (a) de déplacement de gaz à l'eau (WGS) en présence d'un catalyseur, et d'une seconde étape (b) d'oxydation sélective en présence d'un catalyseur.

Le catalyseur préféré utilisé à l'étape (a) est un catalyseur du type CoCuZnAlO de composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53.

5 Le catalyseur préféré utilisé à l'étape (b) est un catalyseur de type Cu/ZnO-Al₂O₃ constitué de 5 à 30 % en poids de Cu par rapport au poids total du catalyseur.

Un autre catalyseur préféré utilisé à l'étape (b) est un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de rhodium (Rh) ou
10 de ruthénium (Ru) supporté sur Al₂O₃.

Selon un procédé de réalisation encore plus préféré, le système à pile à combustible embarquable de l'invention comporte de plus, après la pile à combustible, une unité de combustion du CH₄ et du H₂ non
15 consommé par la pile à combustible.

Dans ce mode de réalisation, de préférence, l'unité de combustion fonctionne avec un catalyseur constitué de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur Al₂O₃, ou un catalyseur
20 constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de platine (Pt) ou de palladium (Pd), supporté sur Al₂O₃ ou CeO₂, ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de Pt supporté sur CeO₂-ZrO₂.

25 L'invention propose également un catalyseur de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) caractérisé en ce qu'il est constitué de CoCuZnAlO de composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53.

30 L'invention concerne aussi un procédé de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation du catalyseur précédent de réduction du taux de CO par une réaction de WGS et en ce que la
35 réaction est effectuée à 400°C.

L'invention englobe de plus un catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective

caractérisé en ce qu'il est constitué de 5 à 30 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur, supporté sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

5 Un autre catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective selon l'invention est caractérisé en ce qu'il est constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Rh ou Ru supporté sur Al_2O_3 .

10 L'invention se rapporte aussi à un procédé de réduction du taux de CO par oxydation sélective caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation de l'un ou l'autre des catalyseurs de réduction du taux de CO par oxydation sélective, de l'invention, à une température de 200°C.

15 L'invention se rapporte encore à un catalyseur de combustion de CH_4 et de H_2 caractérisé en ce qu'il est constitué de 5 à 20 %, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur Al_2O_3 .

20 Un autre catalyseur de combustion de CH_4 et de H_2 , selon l'invention est constitué de 0,5 à 2 %, par rapport au poids total du catalyseur, de Pt ou Pd supporté sur Al_2O_3 ou CeO_2 .

25 Encore un autre catalyseur de combustion de CH_4 et H_2 , selon l'invention est constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Pt supporté sur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

30 L'invention se rapporte encore de plus à un procédé de combustion de CH_4 et H_2 caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation de l'un ou l'autre des catalyseurs de combustion de CH_4 et H_2 de l'invention, à 700°C.

35 L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement un système à pile à combustible embarquable dans un véhicule, selon l'invention ;

5 - la figure 2 représente schématiquement un mode de réalisation préféré du système à pile à combustible embarquable dans un véhicule, selon l'invention ;

- la figure 3 représente schématiquement un mode de réalisation préféré d'une unité de production de H_2 par reformage de l'éthanol selon l'invention ;

10 - la figure 4 représente un mode de réalisation préféré d'une unité de réduction du taux de CO selon l'invention ; et

- la figure 5 représente un mode de réalisation préféré d'une pile à combustible et d'une unité de combustion de CH_4 et H_2 selon l'invention.

Dans ce qui suit, les pourcentages indiqués pour les mélanges réactionnels cités sont des pourcentages volumiques.

20

Comme on le voit en figure 1, le système à pile à combustible embarquable dans des véhicules selon l'invention comprend :

25 (a) une unité, notée 1 en figure 1, de production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol,

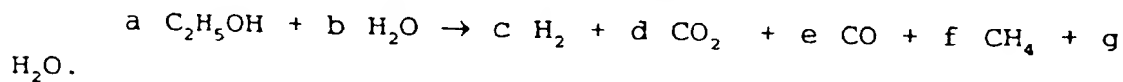
(b) une unité, notée 2 dans la figure 1, de réduction du taux de CO contenu dans le mélange gazeux issu de l'unité 1,

(c) une pile à combustible, notée 3 en figure 1, et

30 (d) une unité, notée 4 en figure 1, de combustion du CH_4 et H_2 non consommé par la pile à combustible.

La production d'hydrogène dans l'unité 1 de production d'hydrogène est effectuée par une réaction de vaporeformage de l'éthanol, en présence d'un catalyseur.

35 suivante suivant l'équation suivante :



Cette réaction a déjà été mise en oeuvre mais le produit majoritairement obtenu est le méthane alors que l'hydrogène ne représente qu'environ 20 % du mélange gazeux final.

5 Selon l'invention, le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production de H_2 contient majoritairement de l'hydrogène et minorairement du CH_4 avec une conversion totale de l'éthanol, un rapport CO_2/CO_x élevé, l'absence de composés oxygénés et une faible formation de dépôt de
10 carbone sur le catalyseur.

 Ce résultat est obtenu grâce au catalyseur de l'invention qui est un catalyseur à base de nickel ou de nickel + cuivre supporté sur alumine ou silice et dont la teneur métallique totale (Ni + Cu) est inférieure à 40 %
15 en poids par rapport au poids total du catalyseur, le restant étant constitué par le matériau de support Al_2O_3 ou SiO_2 .

 Plus précisément, la teneur en Ni varie de 2 à 20 % et la teneur en Cu varie de 0 à 33 %, en poids par
20 rapport au poids total du catalyseur. Le catalyseur préféré de l'invention consiste en un catalyseur Ni-Cu/ SiO_2 avec une teneur en Cu de 1,6 % et en Ni de 16,7 % en pourcentage massique par rapport au poids total du catalyseur.

25 Encore plus préférablement, ce catalyseur est préréduit, avant utilisation dans la réaction de vaporeformage, sous hydrogène.

 Avec ce catalyseur, on réduit le dépôt de carbone sur le catalyseur tout en augmentant la production
30 d'hydrogène et la sélectivité en CO.

 L'invention propose également un procédé de génération d'hydrogène par reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau dans lequel le catalyseur utilisé est celui décrit précédemment.

35 L'objectif de l'invention étant de fournir un système de pile à combustible embarquable dans un véhicule, avec une production in situ de l'hydrogène

alimentant la pile à combustible pendant le fonctionnement du véhicule, afin de limiter la quantité d'eau et d'éthanol et donc la taille du réservoir les contenant à embarquer dans le véhicule, et grâce à
5 l'emploi de ce catalyseur, le rapport molaire $H_2O/EtOH$, pour un bon fonctionnement doit être entre 0,8 et 10.

Par ailleurs, le rapport $CO_2/(CO + CO_2)$ diminue rapidement avec le rapport molaire $H_2O/EtOH$. Pour limiter encore la quantité d'eau dans le réservoir sans trop
10 modifier les performances, dans un procédé de réalisation préféré du procédé de l'invention, on introduit de l'oxygène pour compenser les effets liés à une faible teneur en eau.

Cet oxygène peut être amené par tout mélange gazeux
15 contenant de l'oxygène. Un tel mélange gazeux particulièrement avantageux est l'air.

Comme on le voit, le procédé de vaporeformage de l'éthanol de l'invention prévoit également l'introduction, bien qu'optionnelle, d'oxygène dans le
20 mélange gazeux $EtOH/H_2O$ avant passage sur le catalyseur. Selon l'invention, le rapport molaire $O_2/EtOH$ peut varier entre 0 et 1,8.

Dans ces conditions le vaporeformage de l'éthanol est effectué à une température variant entre 300 et
25 800°C.

Cependant, le rendement en hydrogène et l'activité en CO augmente avec la température alors que les activités en CO_2 et CH_4 diminuent.

On a ainsi trouvé qu'une température réactionnelle
30 de 700°C permet d'obtenir une production d'hydrogène importante et un rapport CO_2/CO_x compatible avec la suite du procédé.

Comme on l'a vu, le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production d'hydrogène selon l'invention contient du
35 CO.

Une réduction de ce taux de CO peut être nécessaire selon le type de pile à combustible 3 utilisée.

Par conséquent, le système à pile à combustible selon l'invention comporte, dans un mode de réalisation préféré, une unité 2 de réduction du taux de CO.

5 Cette réduction du taux de CO s'effectue en deux temps.

Tout d'abord on effectue : une réaction (a) de déplacement de gaz à l'eau ou Water Gas Shift (WGS) selon l'équation réactionnelle :



10 Cette réaction est effectuée en présence d'un catalyseur.

Un catalyseur préféré de l'invention pour réaliser cette réaction (a) de déplacement de gaz à l'eau est un catalyseur du type CoCuZnAlO. Ce catalyseur est un oxyde mixte complexe dans lequel une partie des éléments Co, Cu et Zn sont insérés dans le réseau de l'alumine, constituant ainsi des phases aluminates complexes. Ce catalyseur est défini par une composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53. Le procédé du taux de réduction de CO par la réaction de déplacement de gaz à l'eau consiste donc à utiliser ce catalyseur, à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence à une température de 400°C. Dans ces conditions le CO est converti à 45,1 % et le rendement net en hydrogène (moles de H₂ formées/moles de H₂ introduites) est proche de 6,9 % et la sélectivité en CO₂ est égale à 84,8 %.

Le CO résiduel, peut enfin être éliminé du mélange admis sur la pile à combustible selon plusieurs procédures :

30 - la méthanation du monoxyde de carbone n'est pas très avantageuse car elle consomme 3 moles de H₂ par mole de CO ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$). De plus la présence d'une grande quantité de CO₂ dans le mélange de réactifs compromet la sélectivité de cette réaction ;

35 - l'utilisation de membranes denses au palladium permet de séparer sélectivement l'hydrogène formé (perméation sous forme d'hydrure). Mais les membranes

disponibles actuellement restent peu résistantes à de brusques changements thermiques ou nécessitent de trop grandes pressions différentielles du fait de leur épaisseur ;

- 5 - l'oxydation sélective du CO en CO₂ en présence d'air (CO + ½ de O₂ = CO₂) est donc la technique la plus préférée dans le procédé de l'invention.

10 Cette réaction d'oxydation sélective du CO en CO₂ constitue la seconde étape (b) du procédé de réduction du taux de CO en sortie de l'unité de production d'hydrogène. L'oxydation sélective du CO peut être effectuée à une température comprise entre 100°C et 400°C, de préférence à 200°C, sur le même catalyseur CoCuZnAlO que celui utilisé pour la réaction de
15 déplacement de gaz à l'eau. Il conduit à une conversion du CO de 88,8 % à 200°C.

 Cependant l'oxygène introduit n'est pas totalement consommé et la concentration finale en monoxyde de carbone reste encore assez élevée (5000 ppm).

- 20 Comme on l'a déjà dit, selon le type de pile à combustible 3, cette teneur en CO peut ne pas être adaptée. En particulier, et dans un mode de réalisation préféré de l'invention qui sera décrit ci-après, la pile à combustible 3 utilisée dans le système à pile à
25 combustible de l'invention ne tolère une teneur en CO que de l'ordre de 10 ppm. Dans ces conditions, l'oxydation sélective du CO résiduel est effectuée avec des catalyseurs consistant en 5 à 30 % de Cu supportés sur Al₂O₃-ZnO ou 0,5 à 2 % de Rh ou Ru supportés sur Al₂O₃ qui
30 permet d'atteindre les valeurs maximales en CO tolérées par la pile. Le catalyseur préféré est un catalyseur constitué de 15 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de Cu supporté sur Al₂O₃-ZnO.

- 35 La pile à combustible 3 utilisée dans le système de l'invention peut être toute pile mais, on préfère particulièrement que la pile à combustible 3 soit de technologie PEM (membrane échangeuse de protons).

Enfin, le système à pile à combustible de l'invention comprend avantageusement une unité 4 de combustion du méthane et de l'hydrogène non consommé par la pile à combustible 3. En sortie de l'unité 4, les
5 rejets du système à pile à combustible de l'invention ne sont plus constitués que de gaz non polluants, à savoir d'eau, de CO_2 et de N_2 .

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la combustion totale du méthane et de l'hydrogène non
10 consommé par la pile est effectuée dans l'unité 4, à une température comprise entre 400°C et 700°C , de préférence à 700°C , sur des catalyseurs constitués de 5 à 20 % en poids de nickel supporté sur alumine, ou de 0,5 à 2 % en
15 poids de platine ou de palladium supporté sur alumine ou encore d'un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de platine supporté sur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ou CeO_2 uniquement. Le catalyseur
20 préféré est constitué de 15 % en poids de Ni par rapport au poids total du catalyseur supportés sur Al_2O_3 .

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant à titre d'exemple purement illustratif et non limitatif un mode de réalisation
25 préféré.

Exemple

Le cahier des charges des futurs véhicules propres prévoit notamment que le système à pile à combustible
30 embarquable procure une autonomie de 500 km, la production d'une puissance maximale équivalente à 37 kW et des rejets atmosphériques exempts de monoxyde de carbone et de méthane.

C'est en tenant compte de ces contraintes
35 technologiques et environnementales que le présent mode de réalisation préféré a été conçu. Ce mode de réalisation préféré est celui illustré aux figure 2 à 5.

En se référant aux figures 2 à 5, le système de pile à combustible embarquable à bord d'un véhicule consiste en un réservoir de stockage noté 5 en figures 2 et 3, contenant de l'eau et de l'éthanol et relié à une
5 unité de chauffage et de vaporisation de ce mélange, notée 7 en figure 2. Une entrée d'air notée 6 en figures 2 et 3 est prévue entre le réservoir 5 et l'unité de chauffage et de vaporisation 7. Le mélange d'éthanol, d'eau et d'air est chauffé dans l'unité de chauffage et
10 de vaporisation 7 et est envoyé sous forme de vapeur dans un reformeur noté 8 en figures 2 et 3 où la réaction de reformage de l'éthanol par l'eau est effectuée. Le mélange gazeux issu de ce reformeur 8 est ensuite refroidi dans l'échangeur de chaleur noté 9 en figures 2
15 et 4 avant d'être envoyé dans l'unité 2 de réduction du taux de CO qui est constituée d'un premier réacteur à lit de catalyseur noté 10 pour la réaction de déplacement de gaz à l'eau en figures 2 et 4 où environ 45 % du CO est transformé en CO₂ et d'un second réacteur noté 11 en
20 figures 2 et 4, à lit de catalyseur, d'oxydation sélective du CO résiduel en CO₂. Ce réacteur d'oxydation sélective 11 est muni d'une entrée d'air, notée 13 en figures 2 et 4, amenant l'oxygène nécessaire à la réaction, et d'une unité de chauffage, notée 12 en
25 figures 2 et 4, de cet air avant introduction dans le réacteur 11 pour effectuer l'oxydation sélective du CO résiduel. En sortie du réacteur d'oxydation sélective 11, le mélange gazeux purifié est refroidi dans l'échangeur de chaleur noté 14 en figures 2 et 5, puis il est
30 introduit dans la pile à combustible notée 3 en figures 2 et 5. Cette pile à combustible est de technologie PEM et sa température d'utilisation est de 80°C. Ainsi le gaz issu de l'unité 2 est refroidi à 80°C dans l'échangeur de chaleur noté 14 en figures 2 et 5. La puissance nominale
35 fournie par la pile à combustible 3 est de 30 kW et sa puissance maximale est de 37 kW.

Le débit d'hydrogène nécessaire à la production d'une telle puissance électrique est calculé avec une tension de 0,7 Volts et une stoechiométrie de 1,2. Cette pile est tolérante au dioxyde carbone et au méthane à faibles concentrations.

Le gaz issu de la pile à combustible 3 contient encore du CH_4 et de l'hydrogène non consommé. Ces gaz sont envoyés dans l'unité de combustion catalytique notée 4 en figures 2 et 5 en étant au préalable chauffés, par un moyen de chauffage noté 15 en figures 2 et 5 et, à la température nécessaire pour leur combustion catalytique. Cette combustion catalytique s'effectue avec un apport d'oxygène, ici fourni par l'air, qui est introduit par l'entrée notée 17 en figures 2 et 5, et qui est chauffé avant introduction dans l'unité de combustion catalytique 4 par le moyen de chauffage noté 16 en figures 2 et 5.

Le gaz rejeté à la sortie de ce système complet par la sortie de gaz notée 18 en figures 2 et 5 ne contient plus que de l'azote, de l'eau et du dioxyde de carbone.

Les quantités de chaleur ΔQ mises en jeu lors du chauffage et du refroidissement des réactifs, ainsi que les enthalpies de réaction ΔH_r , sont calculées à partir des lois de la thermodynamique et des tables de données du Hand Book. Les résultats sont exprimés en kcalories par mole d'hydrogène fournie à la pile à combustible. Le bilan énergétique indique que l'on récupère une certaine quantité de chaleur en fin de cycle. ($\Delta Q = -20,8$ kcal/mole H_2).

Les résultats obtenus démontrent que les objectifs fixés sont atteints :

- les rejets atmosphériques ne sont constitués que d'eau, de dioxyde de carbone et d'azote ;
- le bilan énergétique global est favorable ;
- le carburant embarqué permet une autonomie de 500 km ;
- le dimensionnement des réacteurs induit la production en continu d'une puissance égale à 37 kw.

Plus précisément, pour obtenir ces résultats, le réservoir 5 contenant le mélange eau/éthanol a une contenance de 74 litres et le rapport molaire $H_2O/EtOH$ est de 1,55 soit un rapport en volume $H_2O/EtOH$ de 1:2,1. Cela représente un poids de 63,3 kg. L'air est introduit dans ce mélange eau + éthanol à un rapport molaire $O_2/EtOH$ de 0,68. Le mélange gazeux est ensuite chauffé et vaporisé de 25° à 700°C dans l'unité de chauffage 7 et la quantité de chaleur ΔQ nécessaire pour chauffer et vaporiser le mélange eau/éthanol/oxygène est de 21,0 kcal/mole de H_2 . Le mélange gazeux issu de l'unité de chauffage et de vaporisation 7 est constitué de :

EtOH : 16,8 %
 H_2O : 26,1 %
15 O_2 : 11,4 % et
 N_2 : 45,7 %.

Ce mélange gazeux est ensuite envoyé au reformeur 8 qui utilise un catalyseur Ni-Cu/ SiO_2 constitué de 1,6 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Cu, et de 16,7 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni, SiO_2 représentant le restant.

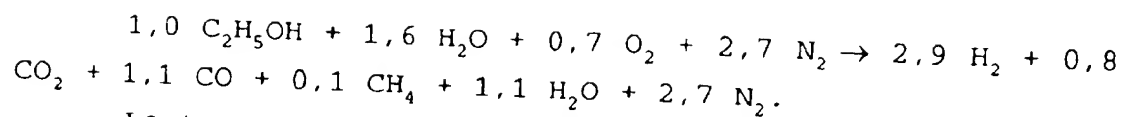
On utilise un catalyseur en lit fixe de 1,35 kg. Autrement dit 2,4 litres de catalyseur sont utilisés. L'enthalpie de la réaction (ΔHr) est égale à -6,8 kcal/mole de H_2 .

Le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production de H_2 illustrée en figure 3 contient :

H_2 : 32,9 %,
 H_2O : 12,9 %
30 CO : 12,9 %
 CO_2 : 9,1 %
 CH_4 : 1,4 %
 N_2 : 30,8 %.

La réaction de vaporeformage est effectuée à 700°C.

35 La réaction expérimentale de vaporeformage de l'éthanol effectuée à la stoechiométrie est la suivante :



Le taux de CO (9,1 %) obtenu à la sortie de l'unité 1 de production de H₂ est encore trop élevé pour une utilisation directe dans la pile à combustible 3 choisie. Pour cette raison, une unité 2 de réduction du taux de CO est prévue dans le système préféré de l'invention.

Cette unité de réduction du taux de CO est illustrée plus en détail en figure 4.

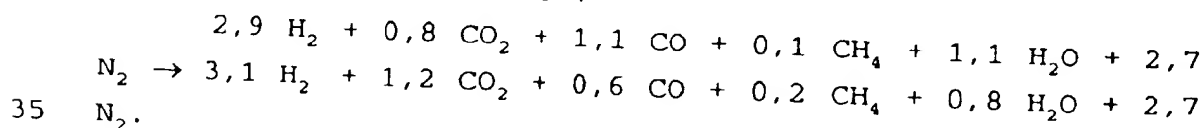
Elle est constituée d'un échangeur de chaleur 9 qui permet de refroidir le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production de H₂ de 700°C à 400°C. La quantité totale de chaleur au niveau de l'échangeur de chaleur est de -6,6 kcal/mole de H₂.

Le mélange gazeux refroidi à 400°C est alors passé sur un lit catalytique fixe constitué d'un oxyde mixte complexe CoCuZnAlO à un rapport massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53 où une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) est effectuée à 400°C. La quantité de catalyseur utilisée pour cette réaction de WGS est de 3,15 kg soit 2,8 litres. L'enthalpie de la réaction de WGS est de -2,9 kcal/mole de H₂.

En sortie de la réaction de WGS, le mélange gazeux contient :

H₂ : 35,9 %
 H₂O : 9 %
 CO : 7,2 %
 CO₂ : 14,3 %
 CH₄ : 2,3 %
 N₂ : 31,3 %.

L'équation stoechiométrique expérimentale de cette réaction est la suivante :



Le mélange gazeux issu du réacteur 10 de WGS est ensuite envoyé dans le réacteur 11 d'oxydation sélective pour élimination du CO résiduel. Ce réacteur 11 d'oxydation sélective contient un catalyseur constitué de
 5 15 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Cu supporté sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

L'apport d'oxygène nécessaire est fourni par de l'air à ce réacteur 11 d'oxydation sélective. Cet air est chauffé préalablement à 200°C dans l'échangeur de chaleur
 10 12 par l'entrée 13 avant introduction dans le réacteur 11. L'enthalpie de la réaction de l'oxydation sélective à 200°C est de -18,3 kcal/mole de H_2 et la chaleur nécessaire au chauffage de l'air introduit est de 0,9 kcal/mole de H_2 . En sortie de l'unité 2 de réduction du
 15 taux de CO, la composition du mélange gazeux est :

H_2 : 28,4 %

H_2O : 9,4 %

CO : quelques ppm

CO_2 : 18,1 %

20 CH_4 : 1,9 %

N_2 : 42,2 %.

La réaction stoechiométrique expérimentale de l'oxydation sélective du CO résiduel à 200°C (O_2 amené par l'air) est la suivante :

25 $3,1 \text{ H}_2 + 1,2 \text{ CO}_2 + 0,6 \text{ CO} + 0,2 \text{ CH}_4 + 0,8 \text{ H}_2\text{O} + 2,7 \text{ N}_2 + [0,4 \text{ O}_2 + 1,6 \text{ N}_2] \rightarrow 2,9 \text{ H}_2 + 1,9 \text{ CO}_2 + 0,2 \text{ CH}_4 + 1,0 \text{ H}_2\text{O} + 4,3 \text{ N}_2$.

Comme illustré en figure 5, le mélange gazeux est ensuite refroidi de 200°C à 80°C dans l'échangeur de
 30 chaleur 14 avant introduction dans la pile à combustible 3 qui fournit alors une puissance de 37 kW. La quantité de chaleur nécessaire au refroidissement du gaz avant entrée dans la pile à combustible 3 est de -3,1 kcal/mole de H_2 . Le mélange gazeux issu de la pile à combustible
 35 dans ce mode de réalisation préféré est constitué de :

H_2 : 6,2 %

H_2O : 12,4 %

CO_2 : 23,7 %

CH_4 : 2,5 %

N_2 : 55,2 %.

5 Le méthane et l'hydrogène non consommé par la pile à combustible sont alors éliminés dans l'unité 4 de combustion de CH_4 et H_2 illustrée en figure 5 par une combustion catalytique réalisée à 700°C, en présence d'oxygène fourni par de l'air et introduit dans le
10 réacteur de combustion catalytique après chauffage de 25°C à 700°C dans le moyen de chauffage 16. La combustion catalytique est effectuée sur un catalyseur constitué de 15 % en poids, par rapport au poids total de catalyseur, de nickel supporté sur alumine. La combustion du méthane
15 et de l'hydrogène est totale dès 400°C.

L'enthalpie de la réaction de la combustion catalytique à 700°C est de -22,9 kcal/mole de H_2 et la quantité de chaleur ΔQ nécessaire pour chauffer l'air d'appoint introduit dans le réacteur de combustion
20 catalytique est de 5,2 kcal/moles de H_2 .

En sortie de ce système à pile à combustible préféré, le gaz rejeté est constitué de :

H_2O : 17,1 %

CO_2 : 19,1 %

25 N_2 : 63,8 %.

Bien que l'invention ait été décrite en relation avec un système à pile à combustible embarquable à bord d'un véhicule, l'invention n'est nullement limitée à ce
30 mode de réalisation.

En effet, il apparaîtra clairement à l'homme de l'art que les catalyseurs décrits et revendiqués dans leur application soit au vaporeformage de l'éthanol, soit à une réaction de déplacement de gaz à l'eau, soit à une
35 réaction d'oxydation sélective du CO en CO_2 , soit à une réaction de combustion catalytique du CH_4 et du H_2 peuvent

être utilisés pour d'autres systèmes et indépendamment l'un de l'autre.

5 Il apparaîtra également clairement à l'homme de l'art que bien que le système de pile à combustible embarquable décrit comporte l'unité de réduction du taux de CO, notée 2 dans les figures, cette unité peut ne pas être nécessaire lorsque la pile à combustible permet l'utilisation d'un mélange gazeux contenant des taux importants de CO.

10 Ceci signifie également que toute autre pile à combustible que celle spécifiquement décrite peut être utilisée dans le système selon l'invention.

15 C'est dire que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et illustrés mais comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont effectuées selon son esprit.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur de reformage de l'éthanol (EtOH) par la vapeur d'eau (H_2O) caractérisé en ce qu'il est constitué de nickel (Ni) ou d'un mélange de nickel + cuivre (Ni + Cu), supporté sur de l'alumine α (αAl_2O_3) ou de la silice (SiO_2), la teneur en Ni ou (Ni + Cu) étant inférieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids du catalyseur, le restant étant αAl_2O_3 ou SiO_2 .
2. Catalyseur selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il constitué de 2 à 20 % en poids de Ni et de 0 à 33 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur.
3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est constitué de 1,6 % en poids de Cu et de 16,7 % en poids de Ni, par rapport au poids total du catalyseur.
4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est réduit sous hydrogène (H_2) avant utilisation.
5. Procédé de production de H_2 caractérisé en ce qu'il consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau réalisé avec le catalyseur selon l'une quelconque des revendications précédentes, à une température comprise entre 300 et 800°C.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le rapport molaire $H_2O/EtOH$ est compris entre 0,8 et 10 inclus.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que le rapport molaire $H_2O/EtOH$ est de 1,55.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 caractérisé en ce qu'il comprend l'introduction d'oxygène (O_2) à un rapport molaire $O_2/EtOH$ compris entre 0 et 1,8.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le rapport $O_2/EtOH$ est de 0,68.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que la source de O_2 est l'air.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10 caractérisé en ce que la température de reformage est de $700^{\circ}C$.

12. Unité de production d'hydrogène caractérisé en ce qu'elle fonctionne selon le procédé de l'une
10 quelconque des revendications 5 à 11.

13. Pile à combustible caractérisée en ce qu'elle est alimentée par l'unité de production d'hydrogène selon la revendication 11.

14. Système de pile à combustible embarquable pour
15 application dans des véhicules caractérisé en ce qu'il comprend une unité (1) de production de H_2 selon la revendication 12 ou une pile à combustible (3) selon la revendication 13.

15. Système de pile à combustible selon la
20 revendication 14 caractérisé en ce qu'il comprend de plus une unité (2) de réduction du taux de CO contenu dans le gaz issu de l'unité (1) de production d'hydrogène, l'unité (2) étant située entre l'unité (1) de production d'hydrogène et la pile à combustible (3).

25 16. Système de pile à combustible selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que l'unité (2) de réduction du taux de CO fonctionne selon un procédé comprenant une première étape (a) de déplacement de gaz à l'eau (WGS) en présence d'un catalyseur, et une seconde
30 étape (b) d'oxydation sélective en présence d'un catalyseur.

17. Système de pile à combustible selon la revendication 16 caractérisé en ce que dans l'unité (2) de réduction de taux de CO, le catalyseur utilisé à
35 l'étape (a) est un catalyseur du type $CoCuZnAlO$ de composition massique $Co/Cu/Zn/Al/O$ de 3/8/20/16/53.

18. Système selon la revendication 16 ou la revendication 17 caractérisé en ce que dans l'unité (2) de réduction du taux de CO, le catalyseur utilisé à l'étape (b) est un catalyseur constitué de 5 à 30 % en poids de Cu supporté sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

19. Système selon la revendication 16 ou 17 caractérisé en ce que dans l'unité (2) de réduction du taux de CO, le catalyseur utilisé à l'étape (b) est un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de rhodium (Rh) ou de ruthénium (Ru) supporté sur Al_2O_3 , le restant étant Al_2O_3 .

20. Système selon l'une quelconque des revendications 14 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte de plus, après la pile à combustible (3), une unité (4) de combustion du CH_4 et du H_2 non consommé par la pile à combustible (3).

21. Système selon la revendication 20 caractérisé en ce que l'unité (4) de combustion fonctionne avec un catalyseur constitué de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur Al_2O_3 , ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de platine (Pt) ou de palladium (Pd) supporté sur Al_2O_3 , ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de Pt supporté sur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ou CeO_2 seul.

22. Catalyseur de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) caractérisé en ce qu'il est constitué de CoCuZnAlO de composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53.

23. Procédé de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation du catalyseur selon la revendication 22 et en ce que la réaction est effectuée à 400°C.

24. Catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective caractérisé en ce qu'il est constitué

de 5 à 30 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur, supporté sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

25. Catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective caractérisé en ce qu'il est constitué
5 de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Rh ou Ru supporté sur Al_2O_3 .

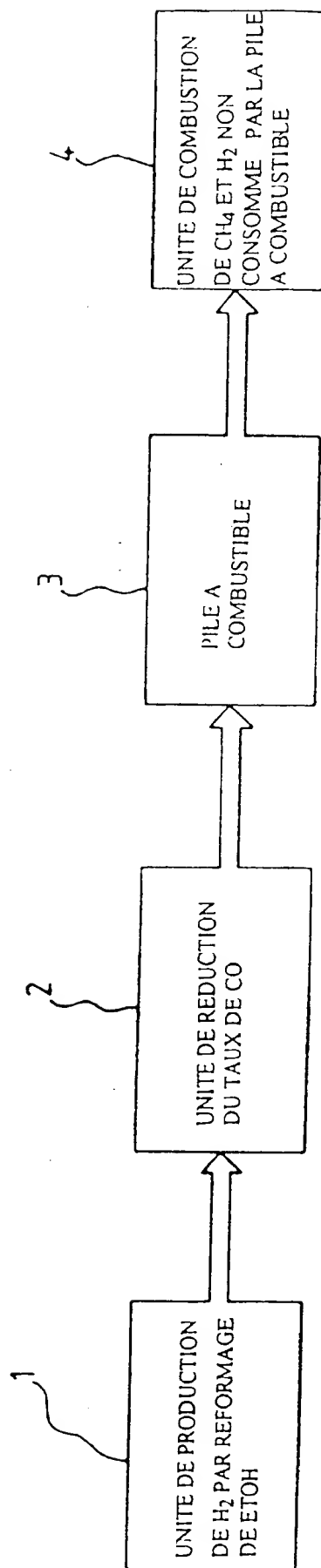
26. Procédé de réduction du taux de CO par oxydation sélective caractérisé en ce qu'il comprend
10 l'utilisation du catalyseur selon la revendication 24 ou 25 à une température de 200°C .

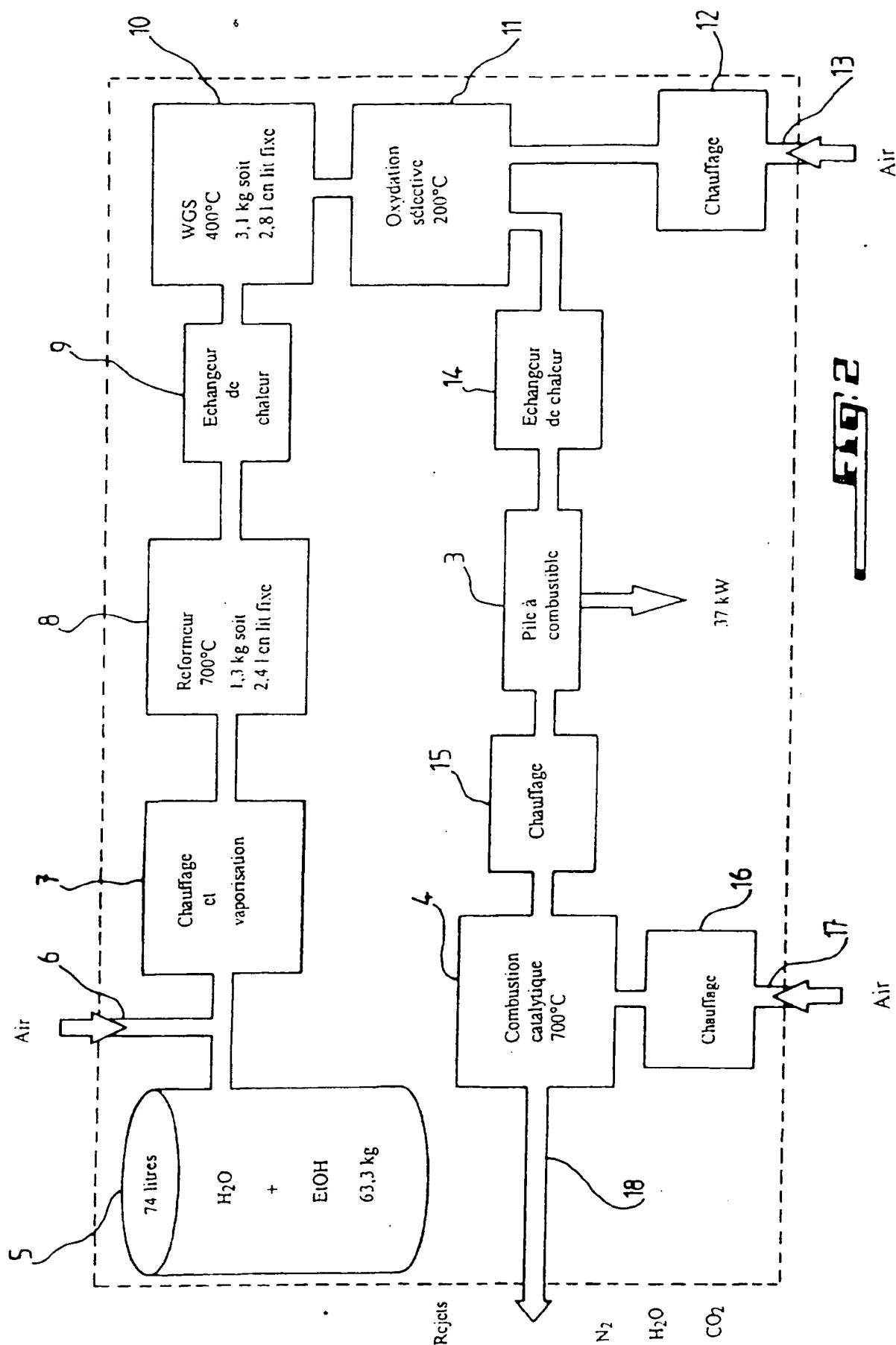
27. Catalyseur de combustion de CH_4 et de H_2 caractérisé en ce qu'il est constitué de 5 à 20 %, par rapport au poids total du catalyseur de Ni supporté sur Al_2O_3 .

15 28. Catalyseur de combustion de CH_4 et de H_2 caractérisé en ce qu'il est constitué de 0,5 à 2 %, par rapport au poids total du catalyseur, de Pt ou Pd supportés sur Al_2O_3 .

20 29. Catalyseur de combustion de CH_4 et H_2 caractérisé en ce qu'il est constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Pt supporté sur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ou CeO_2 seul.

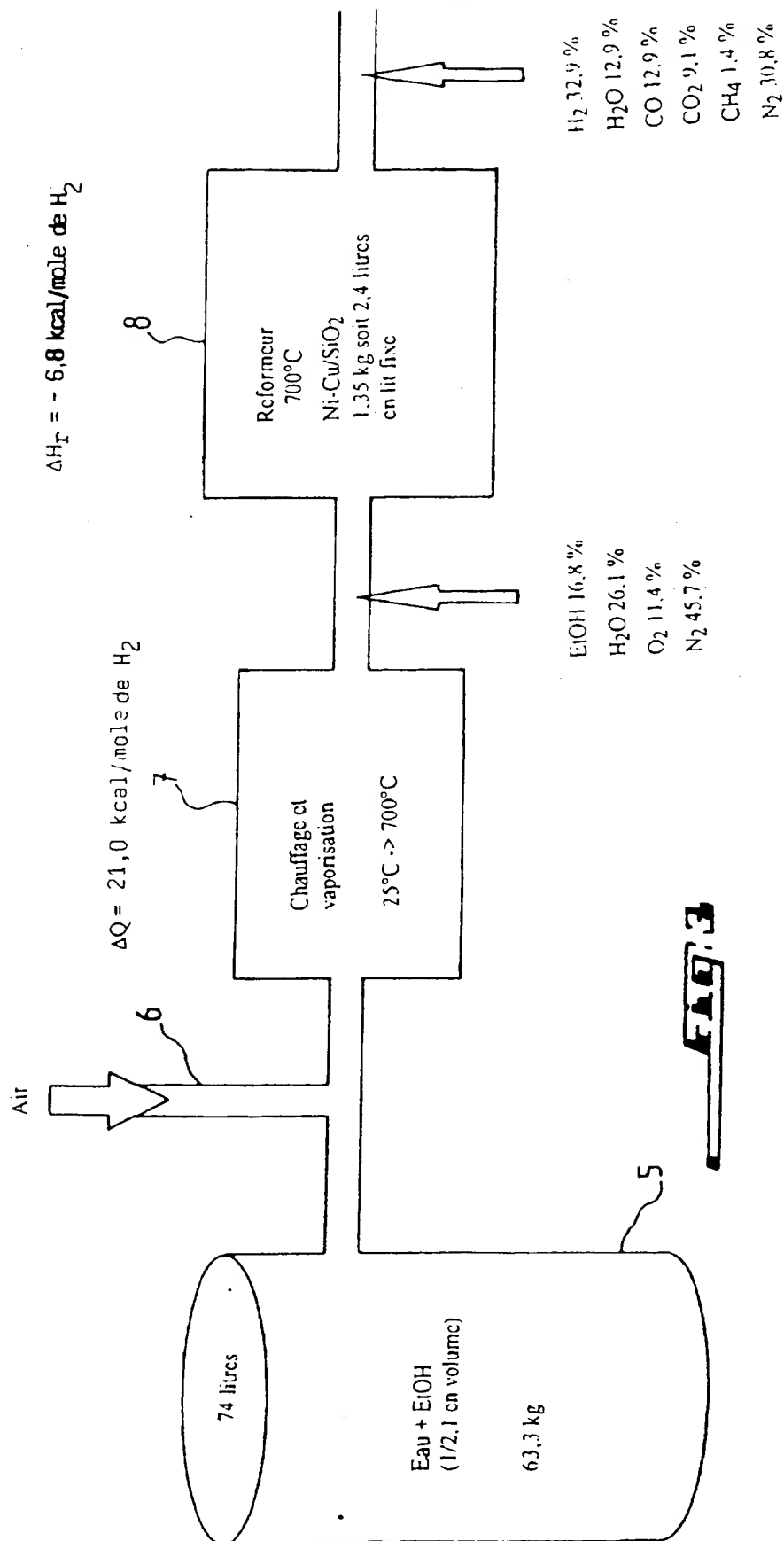
25 30. Procédé de combustion de CH_4 et H_2 caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 27 à 29 à 700°C .

**FIG. 1**



$$\Delta Q_{\text{tot}} = \Sigma \Delta Q + \Delta H_r = -20,8 \text{ kcal/mole de H}_2 \text{ fournie à la pile}$$

UNITÉ DE PRODUCTION DE H₂ PAR
REFORMAGE DE L'ETHANOL



3
5

2795339

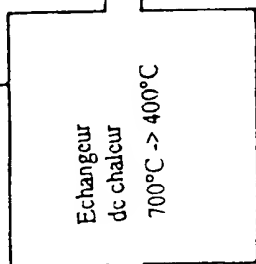
UNITE DE REDUCTION DU TAUX DE CO

$\Delta Q = - 6,6 \text{ kcal/mole de H}_2$

$\Delta H_r = - 2,9 \text{ kcal/mole de H}_2$

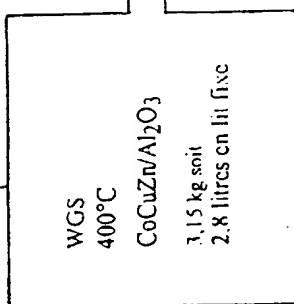
$\Delta H_r = - 2,9 \text{ kcal/mole de H}_2$

9

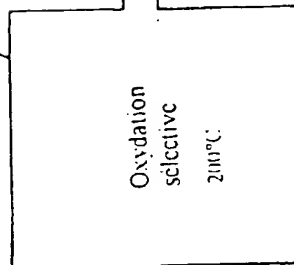
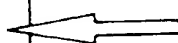


H₂ 32,9 %
H₂O 12,9 %
CO 12,9 %
CO₂ 9,1 %
CH₄ 1,4 %
N₂ 30,8 %

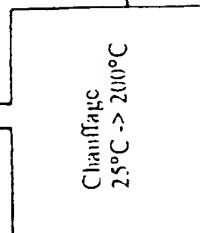
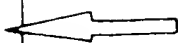
10



H₂ 35,9 %
H₂O 9 %
CO 7,2 %
CO₂ 14,3 %
CH₄ 2,3 %
N₂ 31,3 %



H₂ 28,4 %
H₂O 9,4 %
CO qq ppm
CO₂ 18,1 %
CH₄ 1,9 %
N₂ 42,2 %



12



13

$\Delta Q = 0,9 \text{ kcal/mole de H}_2$

Air



PILE + UNITE DE COMBUSTION

$\Delta Q = -3,1 \text{ kcal/mole de H}_2$

$\Delta H_r = -22,9 \text{ kcal/mole de H}_2$

37 kW

14

3

$\Delta Q = 12,7 \text{ kcal/mole de H}_2$

4

15

18

Echangeur de chaleur
200°C -> 80°C

Pile
à combustible

Chauffage
80°C -> 700°C

Combustion
catalytique
700°C

H₂ 28,4 %
H₂O 9,4 %
CO₂ 18,1 %
CH₄ 1,9 %
N₂ 42,2 %

H₂ 6,2 %
H₂O 12,4 %
CO₂ 21,7 %
CH₄ 2,5 %
N₂ 55,2 %

H₂O 17,1 %
CO₂ 19,1 %
N₂ 63,8 %

Rejets

Chauffage
25°C -> 700°C

17

5/5

2795339

$\Delta Q = 5,2 \text{ kcal/mol}_2 \text{ de H}_2$

Air

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2795339

N° d'enregistrement
national

FA 575880
FR 9908083

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 465 061 A (TOYO ENGINEERING CORP) 8 janvier 1992 (1992-01-08)	1, 2
Y	* revendication 1; exemple 1 *	3
A	EP 0 572 081 A (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG) 1 décembre 1993 (1993-12-01)	
A	EP 0 640 560 A (TOPSOE HALDOR AS) 1 mars 1995 (1995-03-01)	
X	BE 898 679 A (AZOTE & PROD CHIM ; CATALYSTS & CHEM EUROP (FR)) 2 mai 1984 (1984-05-02)	1, 4-8, 12
Y	* revendications 1-5 *	3, 13-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199226 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1992-214181 XP002133335 & JP 04 144902 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD), 19 mai 1992 (1992-05-19)	1, 5
	* abrégé *	
A	DE 34 05 217 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 16 août 1984 (1984-08-16)	
Y	US 5 762 658 A (PIGNON JOHN F ET AL) 9 juin 1998 (1998-06-09)	13, 14
	* colonne 1, ligne 2 - ligne 11 *	
	—/—	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 mars 2000		Thion, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou entière-plein technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		

1
EPO FORM 1503 (04/92) (P04C19)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2795339

N° d'enregistrement
national

FA 575880
FR 9908083

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199921 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1999-255042 XP002133336 & W0 99 16706 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 8 avril 1999 (1999-04-08) * abrégé *</p>	15, 16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (INT. CL. 7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 mars 2000		Thion, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou antérie-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

BPO Paris (sur tous points)